

17.12.2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日  
Date of Application:

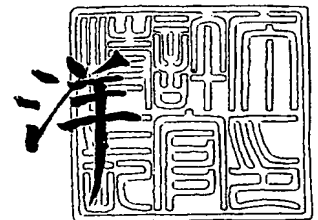
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 7 1 7 0 5  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 3 7 1 7 0 5 ]

出 願 人            株式会社荏原製作所  
Applicant(s):

2 0 0 5 年   2 月   3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



出証番号   出証特 2 0 0 5 - 3 0 0 6 2 2 3

【書類名】 特許願  
【整理番号】 030499  
【提出日】 平成15年10月31日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08B  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内  
    【氏名】 林 英明  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内  
    【氏名】 神谷 一郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所内  
    【氏名】 近藤 和博  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000000239  
    【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所  
【代理人】  
    【識別番号】 100089705  
    【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 2 番 1 号 新大手町ビル 2 0 6 区  
    ユアサハラ法律特許事務所  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 社本 一夫  
    【電話番号】 03-3270-6641  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100075236  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 栗田 忠彦  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100092015  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 桜井 周矩  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100092886  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 村上 清  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100102727  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 細川 伸哉  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100112634  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 松山 美奈子  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100114904  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 小磯 貴子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 051806

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0201070

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

リグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液を、混合液に対して容量比で等倍量～6倍量の水に投入し、静置状態若しくは弱攪拌状態に保つことによって、固相として生成するリグノフェノール誘導体を凝集させた後、固液分離にかけることによって、固相としてリグノフェノール誘導体と、液相として酸及び糖の混合液とを分離・回収することを特徴とする、酸・糖混合液とリグノフェノール誘導体の分離回収方法。

**【請求項 2】**

混合液を、容量比でほぼ等量の水に投入する請求項 1 に記載の方法。

**【請求項 3】**

固液分離を、スクリーン濾過装置によって行う請求項 1 又は 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

固液分離によって液相として回収される酸及び糖の混合液を、更に第 2 の固液分離にかけて固相として残留 S S 分を除去する請求項 1～3 のいずれかに記載の方法。

**【請求項 5】**

水を受容し、水中にリグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液を投入する手段を具備する水希釈槽；希釈された反応混合液を受容して固液分離を行って、固相としてリグノフェノール誘導体を分離するための第 1 の固液分離装置；第 1 の固液分離装置から回収される液相を更に固液分離処理して、固相として残留 S S 分を分離するための第 2 の固液分離装置；を具備することを特徴とする、酸・糖混合液の回収装置。

**【請求項 6】**

水を受容し、水中にリグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液を投入する手段を具備する水希釈槽；希釈された反応混合液を受容して固液分離を行って、固相としてリグノフェノール誘導体を分離するための第 1 の固液分離装置；第 1 の固液分離装置から回収される液相を静置するための静置槽；静置槽の液を受容して更に固液分離処理して、固相として残留 S S 分を分離するための第 2 の固液分離装置；を具備することを特徴とする、酸・糖混合液の回収装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】リグノセルロース系物質から酸・糖混合液とリグノフェノール誘導体を分離回収する方法

## 【技術分野】

【0001】

本発明は、リグノセルロース系物質から、リグノフェノール誘導体と糖とを効率的に分離・回収する方法及び装置に関する。本発明によって得られる酸・糖混合液は、それから糖を回収することによって、例えば乳酸発酵による生分解性プラスチック製造用の原材料などとしての利用や、更に炭化处理することによって電極用途などの炭素材料としての利用が期待される。

## 【背景技術】

【0002】

現代社会においては石油などの化石資源の利用は不可欠なものとなっているが、化石資源は再生産が不可能であり、近い将来資源の枯渇が懸念されており、化石資源に代わる資源の一つとしてバイオマス資源に対する関心が高まっている。中でも木質系のバイオマス資源は、地球上に膨大に存在し、短期間で生産することが可能で、適切な維持管理によって持続的に供給することが可能な点で注目されており、且つ、資源としての利用した後は、自然界で分解して新たなバイオマス資源として再生されるという点で、益々注目されるようになっている。このような木質系のバイオマス資源（リグノセルロース系物質）の有効な利用を図るためには、まずリグノセルロース系物質をその構成成分、即ちリグニン系物質と、セルロース系物質及びヘミセルロース系物質とに分離することが必要である。この手法として、リグノセルロース系物質にフェノール誘導体を含浸させた後、酸を加えて、リグノセルロース系物質をリグノフェノール誘導体と炭水化物とに分離するという方法が提案された（特許文献1、非特許文献1、2）。提案されている方法によれば、木粉等のリグノセルロース系材料に、フェノール誘導体、例えばクレゾールを含浸させて溶媒和させた後、酸を添加して、セルロース成分を糖化（液化）して水相中に溶解する。一方、リグニン成分については、酸との反応によって、リグニンが低分子化されると共に、基本構成単位のベンジル位にフェノール誘導体が導入されたリグノフェノール誘導体が生成する。次に、反応系を大過剰量の水中に投入して攪拌して固形分を分散させることで、酸を速やかに希釈して酸反応を即時に停止させた後、遠心分離処理を行うことによって、固相としてリグノフェノール誘導体を分離・回収すると共に、液相として酸・糖の混合液を得る。

【特許文献1】特開平2-233701号公報

【非特許文献1】「天然リグニンのフェノール誘導体—濃酸2相系処理法による機能性リグノフェノール誘導体の合成」、船岡他、熱硬化性樹脂、vol.15, No.2 (1994), p.7-17

【非特許文献2】「相分離反応系を応用するフェノール系リグニン素材の誘導とその機能」、船岡他、熱硬化性樹脂、vol.16, No.3 (1995), p.35-49

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、上記の方法では、酸処理後の反応系を、大過剰量の水で希釈するために、液相として得られる酸・糖混合液から糖を分離回収して利用することが困難であった。これは、上記の方法が、リグノセルロース系物質からリグニン成分、即ちリグノフェノール誘導体を分離回収して利用することを主眼としており、糖の回収利用にはあまり着目していなかったためである。このため、酸処理後の反応系の水希釈工程においても、酸反応の確実な停止を主眼としているので、反応系を大過剰量の水中に投入し、強く攪拌することによって、固形分を水中に分散させ、酸を速やかに希釈して酸反応を確実に停止させるという手法が採用されていた。このため、回収された液相が大過剰の水を含んでおり、これから糖を分離するのは困難であった。

## 【0004】

本発明は、上記の課題を解決して、リグノセルロース系物質をフェノール誘導体及び酸で処理することにより、リグノフェノール誘導体を回収すると共に、同時に得られる酸・糖混合液からの糖の回収・利用も容易且つ効率的に行うことができる方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

上記課題を解決するための手段として、本発明の一態様は、リグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液を、混合液に対して容量比で等倍量～6倍量の水に投入し、静置状態若しくは弱撹拌状態に保つことによって、固相として生成するリグノフェノール誘導体を凝集させた後、固液分離にかけることによって、固相としてリグノフェノール誘導体と、液相として酸及び糖の混合液とを分離・回収することを特徴とする、酸・糖混合液とリグノフェノール誘導体の分離回収方法を提供する。

## 【0006】

以下、本発明に従って、リグノセルロース系物質を処理して、リグノフェノール誘導体と酸・糖混合液を分離回収するプロセスについて説明する。以下の記載は、本発明の構成と共に、本発明の技術思想を利用した処理プロセスの全体の工程及び代表的な各種形態を説明するものである。従って、本発明の技術的範囲は、特許請求の範囲によって定められ、以下の記載によって限定されるものではない。

## 【0007】

図1に、本発明を利用してリグノセルロース系物質から酸・糖混合液とリグノフェノール誘導体とを分離するプロセスの全体の概要をフロー図で示す。本発明において、「リグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液」は当該技術において公知の方法などを用いて調製することができる。例えば、木材、草本材などのリグノセルロース系物質に、まず粉碎、乾燥等の前処理を行い、必要に応じて脱脂処理を行う。次に、リグノセルロース系物質にフェノール誘導体を添加・含浸させる。残留有機溶剤を乾燥させた後、酸を添加して撹拌し、リグノセルロース系物質の細胞膜を酸で膨潤・破壊する（酸処理）。これにより、リグノセルロース系物質の構成要素であるセルロース、ヘミセルロース、リグニンが、酸による攻撃を受けて分解する。分解したリグニンは予め添加・含浸したフェノール誘導体と反応結合してリグノフェノール誘導体を含む疎水性の固形物となる。一方、セルロース、ヘミセルロースについては、酸によって低分子化、液化（糖化）が進行する。本発明においては、以上のようなプロセスで得られた反応液を「リグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液」と称する。

## 【0008】

本発明の一態様は、このようにして得られた反応混合液を、混合液に対して容量比で6倍量以下の水に投入し、静置状態若しくは弱撹拌状態に保つことによって、固相として生成するリグノフェノール誘導体を凝集させた後、固液分離にかけることによって、固相としてリグノフェノール誘導体と、液相として酸及び糖の混合液とを分離・回収することを特徴とする。

## 【0009】

リグノセルロース系物質にフェノール誘導体及び酸を作用させてリグノフェノール誘導体を分離・回収する技術の当初の種々の試みにおいては、リグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液を、リグノフェノール誘導体を含む固形物と、酸・糖混合液とに分離することが非常に困難であった。これは、酸による反応が時間と共に進行するために、所定の時間内に分離処理する必要があるにも拘らず、反応混合液の粘性が高いために静置分離は困難で、また濾過法は、固形物の微粒子化、反応混合液の粘性、及び不純物の問題から同様に実施が困難であり、更に濾布と組合わせた遠心脱液も実施が困難であったためである。そこで、従来のリグノセルロース系物質の処理プロセスにおいては、リグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液に、大過剰量の水を加えて強く撹拌することによって、酸を速やかに希釈して酸による反応を即時に停止させると

共に、生成したリグノフェノール誘導体を含む固形物を水中に分散させて、固液分離によって固形物を回収していた。しかしながら、液相として回収される酸・糖混合液の利用の観点からは、希釈し過ぎているために、酸・糖混合液を更に処理して糖及び酸を分離回収するのは困難であった。

#### 【0010】

本発明者らの研究により、酸処理された反応混合液から酸・糖混合液を回収するための固液分離が困難な原因としては、主に液の粘性の問題があることが判明した。また、酸・糖混合液は、酸中に糖液が溶解している状態であるので、その比重は酸に依存し、希釈しなければ通常  $1.5 \text{ g/cm}^3$  以上あって重いのに対して、固形分は、液中に分散している分離固形分の状態では約  $1.0 \text{ g/cm}^3$  程度と軽く、反応希釈を行わない場合には重力沈降による固液分離は不可能であることが分かった。更に、適当量の水に混合液を投入して静置状態若しくは弱撹拌状態に保つことによって、生成する固形分の凝集を促進させることができることが分かった。本発明者らは、これらの知見に基づいて、酸処理された反応混合液を適度に希釈することにより、混合液の粘性を低下させることで固液分離を行いやすくし、更に希釈によって液の比重を下げることで比重差による簡便な固液分離によって、固形物と液相とを容易に分離することができることを見出し、本発明を完成するに到った。更に、混合液の希釈濃度を適正範囲に限定すると共に、希釈された混合液を静置状態若しくは弱撹拌状態に保つことによって、希釈後の液中の固形分の分散を抑えて凝集を促進させ、凝集した固形物として容易に取り出すことができることが可能になることが分かった。

#### 【0011】

固液分離(2)によって固相として分離回収されるリグノフェノール誘導体は、必要に応じて更に脱酸・洗浄などによって精製することができる。また、液相として分離回収される酸・糖混合液は、過度に希釈されていないので、必要に応じて静置保持、固液分離などの工程によって精製した後、当該技術において通常用いられている種々の方法によって処理することにより、簡便且つ容易に酸と糖とを分離・回収することができる。

#### 【0012】

以下、各工程に関して詳細に説明する。

##### 原料前処理工程

リグノセルロース系物質、例えば間伐材、林地残材、製材屑、端材、草本、モミ殻、稲ワラ等を粉砕する。木質系原料としては、スギ等の林地残材・製材屑などを好適に用いることができ、また、草本系原料としては、最近注目されているケナフのコア(心材)を粉砕したものなどを好適に用いることができる。粉砕後、粒径を  $2 \text{ mm}$  以下に篩い分けることで、後段のフェノール誘導体の含浸効果を高め、反応性を向上させるという効果があるので好ましい。また、含水率を  $15 \sim 20 \%$  程度に乾燥させると、篩い分け時に玉等の発生が少なく、原料粉の収率が向上するので好ましい。

#### 【0013】

##### 脱脂処理

リグノセルロース系物質の種類によっては、樹脂分等を含む場合がある。これが後段の反応過程で阻害物質とならないように、フェノール誘導体を添加する前にリグノセルロース系物質の樹脂分を除去(脱脂)することが好ましい。脱脂方法としては、例えば、撹拌槽内にリグノセルロース系物質と有機溶剤とを投入し、十分に混合・撹拌することによって行うことができる。有機溶剤で脱脂を行うことにより、リグノセルロース系物質中の水分を除去するという効果も得られる。この目的で用いることのできる有機溶剤としてはアセトン、ヘキサンなどを用いることができ、使用量としてはリグノセルロース系物質の  $1 \sim 10$  倍量が好ましい。なお、ここで規定する「倍量」とは、木粉  $1 \text{ kg}$  に対する有機溶剤の量(リットル数)を意味し、例えば「 $10$  倍量」とは、木粉  $1 \text{ kg}$  に対して有機溶剤  $10 \text{ L}$  を加えることを意味する。また、有機溶剤を加えた後に  $1 \sim 12$  時間撹拌することによって脱脂を十分に行うことが好ましい。なお、上記のように、本処理は必須の工程ではなく、処理対象のリグノセルロース系物質が樹脂分等を含んでいない場合などには行う必要はない。なお、本脱脂工程で用いる有機溶剤と、次段のフェノール誘導体含浸工程で用い

る有機溶剤とが異なるものである場合には、次段のフェノール誘導体含浸を行う前に、リグノセルロース系物質を乾燥して、脱脂で用いた有機溶剤を除去することが好ましいが、両工程で用いる有機溶剤が同じものである場合にはこの乾燥・除去工程は省略可能である。

#### 【0014】

##### フェノール誘導体含浸

次に、フェノール誘導体を有機溶剤中に混合した溶液を、リグノセルロース系物質と混合して十分に攪拌することによって、リグノセルロース系物質にフェノール誘導体を含浸させる。この目的で用いることのできるフェノール誘導体としては、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、これらの混合体並びにフェノールなどを挙げることができる。この含浸工程では、リグノセルロース系物質にフェノール誘導体を十分に分散して含浸させることが望ましく、そのためにはフェノール誘導体を有機溶剤に混合・溶解して溶剤中に十分に分散させた状態でリグノセルロース系物質と接触させることが好ましい。また、リグノセルロース系物質へのフェノール誘導体の含浸を効率的にするためには、フェノール誘導体を有機溶剤中に溶解した溶液を、脱脂処理後のリグノセルロース系物質 1 kg に対して 8 L ~ 12 L の割合（ここでは、これを 8 ~ 12 倍量とする）、好ましくは 10 倍量程度の量加えることにより、リグノセルロース系物質をフェノール誘導体溶液中に十分に浸した状態で含浸工程を行うことが好ましい。また、リグノセルロース系物質と溶液とを、室温、例えば 10℃ ~ 50℃ において 1 ~ 24 時間攪拌することによって、含浸を十分に進行させることが好ましく、攪拌中に約 30℃ の温度に維持することがより好ましい。フェノール誘導体を混合・溶解するさせるために用いることのできる有機溶剤としては、アセトン、ヘキサンなどを挙げることができ、上述の脱脂工程を行う場合には、脱脂工程で用いたものと同じ有機溶剤を使用することができる。有機溶剤中でフェノール誘導体とリグノセルロース系物質とを混合・攪拌するために用いることのできる装置としては、円錐型リボン混合機（大川原製作所社製のリボコーン）などを挙げることができる。本工程では、リグノセルロース系物質を入れた混合槽に、有機溶剤中に溶解したフェノール誘導体を加えることで混合を行うことができるが、その際、フェノール誘導体を加える前に、リグノセルロース系物質が入れられた混合槽内を減圧すると、リグノセルロース系物質粒子間隙へのフェノール誘導体の浸透性を高めたり、リグノセルロース系物質細胞壁へのフェノール誘導体の浸透性を高めることができるので好ましい。更には、リグノセルロース系物質にフェノール誘導体を含浸させる方法として、木材への防腐剤注入などで利用されている加圧注入法を用いることができる。これは、リグノセルロース系物質が入れられた注入槽内を減圧にした後、フェノール誘導体を加圧注入するという方法であり、この方法によれば、リグノセルロース系物質の細胞膜レベルにまでフェノール誘導体を浸透させることができる。なお、本工程において、「リグノセルロース系物質へのフェノール誘導体の含浸」とは、必ずしもリグノセルロース系物質の粒子中へフェノール誘導体を浸透させる必要はなく、リグノセルロース系物質粒子の表面にフェノール誘導体を極めて均等に分散して付着させるようにしてもほぼ同等の効果が得られる。従って、本明細書においては、このような形態も「含浸」に含める。

#### 【0015】

##### 乾燥

フェノール誘導体が溶解された有機溶剤溶液とリグノセルロース系物質とを十分に攪拌して含浸を行わせた後、余剰の溶剤を排出し、減圧して低温で残留有機溶剤を蒸発させることによって、フェノール誘導体を含浸したリグノセルロース系物質を乾燥させる。特に、フェノール誘導体を溶解するための有機溶剤としてアセトンを用いる場合、アセトンは後段の酸処理で生成するリグノフェノール誘導体を溶解するため、リグノフェノール誘導体と酸・糖との固液分離を阻害するので、酸処理工程の前にアセトンを十分に除去する必要がある。また、アセトンなどの有機溶剤中のフェノール誘導体を木粉などのリグノセルロース系物質と接触させると、フェノール誘導体を含んだ有機溶剤の液滴が木粉の表面上に分散した状態で付着する。この状態で有機溶剤を蒸発させると、フェノール誘導体がり



グノセルロース系物質の表面上に均一に分散されて付着する。

#### 【0016】

##### 酸処理

次に、フェノール誘導体を含浸したリグノセルロース系物質を酸で処理する。ここで用いる酸としては、濃度 65% 以上の濃硫酸を用いることが好ましい。添加する酸の量は、リグノセルロース系物質に対して 1 倍～10 倍量が好ましく、3 倍～5 倍量がより好ましい。なお、ここでの酸の「倍量」とは、フェノール誘導体を含浸する前の（即ち、含浸されたフェノール誘導体の重量を含まない）木粉原料 1kg に対する有機溶剤の量（リットル数）を意味し、例えば「10 倍量」とは、含浸フェノール誘導体の重量を含まない木粉原料 1kg に対して有機溶剤 10L を加えることを意味する。酸処理工程においては、反応槽内に予めリグノセルロース系物質を投入した後に、酸を添加すれば、反応の時間差をなくし、均一な酸処理が可能となるので好ましい。酸処理反応は、20℃～40℃、好ましくは 30℃ 前後の温度で行うことが好ましい。また、酸処理の反応時間は、酸によるリグノフェノール誘導体の変質を防止するために、10 分～2 時間が好ましく、30 分～1 時間がより好ましい。

#### 【0017】

この酸処理工程によって、酸と接触して生じたリグニンの高反応性サイトのカチオンがフェノール誘導体によって攻撃され、フェノール誘導体が導入される。また、ベンジルアリアルエーテル結合が解裂することによってリグニンが低分子化される。これにより、リグニンが低分子化されると共に、基本構成単位のベンジル位にフェノール誘導体が導入されたリグノフェノール誘導体が生成して液相から分離する。また同時に、リグノセルロース系物質中のセルロース、ヘミセルロースは、酸によって液化（糖化）されて、酸溶液中に溶解する。本発明においては、このようにして得られる混合液を、「リグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液」と称する。

#### 【0018】

##### 水希釈 (1)

本発明の一態様は、上記のようにして得られたリグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液を、混合液に対して容量比で等倍量～6 倍量の水に投入し、静置状態若しくは弱撹拌状態に保つことによって、固相として生成するリグノフェノール誘導体を凝集させた後、固液分離にかけることによって、固相としてリグノフェノール誘導体と、液相として酸及び糖の混合液とを分離・回収することを特徴とする。

#### 【0019】

まず、リグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液を水に投入し、静置状態若しくは弱撹拌状態に保つ。これによって、酸の希釈を行うと共に、混合液の粘性を低下させることで固液分離を行い易くし、更に希釈によって液の比重を下げることで比重差による簡便な固液分離法によって、固形物と液相との分離を容易に行うことを可能にした。更に、混合液の希釈濃度を適正範囲に限定すると共に、希釈された混合液を静置状態若しくは弱撹拌状態に保つことによって、液中における固形分の凝集が促進されると共に、液中での固形分の分散を抑えて、凝集した固形物として容易に取り出すことができる。しかしながら、水による希釈倍率が大きすぎると、回収される酸・糖混合液が希釈されすぎて、その後、糖を回収する工程が極めて煩雑且つ困難になる。本発明者らは、実験を重ねた結果、固形分の液中分散量を抑え、且つ回収される酸・糖混合液の精製を容易に行うためには、反応混合液の希釈を、混合液に対して容量比で 6 倍量以下の水で行うことが重要であることを見出した。なお、固形分回収及び酸・糖回収効率の点から、混合液をほぼ等量の水で希釈する（約 2 倍）ことが最も好ましい。本発明においては、反応混合液の希釈は、混合液に対して容量比で 1 倍量～6 倍量の水で行うことが好ましく、1 倍量～5 倍量がより好ましく、1 倍量～3 倍量が更に好ましい。混合液に対して容量比でおよそ 1 倍量、即ちほぼ等量の水を加えて希釈することが最も好ましい。

#### 【0020】

また、本発明においては、反応混合液を水に投入し、静置状態若しくは弱撹拌状態に保

つことにより、酸の希釈を行うと共に、固形分の凝集を促進させることが重要である。このように、反応混合液を水に投入して静置状態若しくは弱撹拌状態に保つことで、固相として生成するリグノフェノール誘導体の凝集を促進させることができる。従来法においては、反応混合液を大過剰の水に投入して強く撹拌を行っていたので、固相であるリグノフェノール誘導体は水中に広く分散され、凝集は行われていなかった。これは、従来法においては、酸反応の確実な停止を第1の主眼として捉えていたためである。即ち、本発明において「弱撹拌状態」とは、固相として生成するリグノフェノール誘導体が水中で分散することなく、凝集してフロック状の凝集物を形成するような弱い撹拌状態を言う。なお、水に投入した後の混合液を弱撹拌状態に保つと、リグノフェノール誘導体の凝集物中に閉じこめられた酸が水中に拡散されて希釈されるので、より好ましい。また、上記の水希釈の操作は、常温下で行うことができる。

#### 【0021】

##### 固液分離(2)

次に、水希釈によって固形分が凝集した反応混合液を、固液分離にかけて、液相として酸・糖の混合液を、固相としてリグノフェノール誘導体を含む固形物を分離する。本発明によれば、反応混合液を適量の水中に投入して静置状態若しくは弱撹拌状態に保持して固形分の凝集を促進させているので、液の粘性が低下すると共に、固形分が凝集して分離しやすい状態となっており、スクリーン濾過などの簡便な方法で容易に反応混合液の固液分離処理を行うことができる。例えば、スクリーンを配した濾過槽に、水希釈処理後の反応混合液を加えることによって、リグノフェノール誘導体を含む固形物と、酸・糖混合液との固液分離を容易に行うことができる。

#### 【0022】

本発明によれば、上記のような処理によって、リグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液から、リグノフェノール誘導体と、酸及び糖の混合液とが分離・回収される。固相として回収されるリグノフェノール誘導体は、更に水分散させることで酸反応を完全に停止させた後、洗浄などの処理によって精製し、生分解性プラスチックの原材料などとしての利用に供することができる。

#### 【0023】

##### 静置保持(3)及び固液分離(4)

液相として回収される酸・糖混合液は、拡散透析膜法、疑似移動層方式クロマトグラフィ分離法、アルカノール溶剤抽出法などの当該技術において公知の方法によって処理して、酸と糖とを分離することができる。しかしながら、これらの分離法では、分離前の液中の不純物を十分に除去することが重要で、特に拡散透析膜法においては、純粋な酸と糖との混合液の分離では理論値に近い分離性能が得られているが、不純物が混入していると、所定の性能が得られないばかりか、透析膜上へのファウリングによる短時間での膜分離性能の低下などの問題がある。そこで、本発明の好ましい態様においては、上記に説明した水分散-固液分離によって回収された酸・糖混合液を、更に第2の固液分離処理にかけて、液中の浮遊固形分(SS)を除去することが好ましい。

#### 【0024】

かかる目的で行う第2の固液分離(4)では、液の粘度が高くなく、また液中に含まれるSSが僅かな量であるので、遠心分離機や真空濾過装置等の固液分離装置を用いて容易に分離除去することができる。

#### 【0025】

また、本発明者らの研究により、水希釈された反応混合液の固液分離によって得られた酸・糖混合液を静置しておく、と、静置後すぐに液中の固形分が自己凝集し始め、およそ1時間で80%以上が凝集し、1日後には固形分がほぼ完全に凝集することが分かった。そこで、本発明の好ましい態様においては、酸・糖混合液を、第2の固液分離処理にかける前に、1時間以上、好ましくは5時間以上、更に好ましくは24時間以上、静置保持した後(図1のフロー図の3)、第2の固液分離処理(図1のフロー図の4)にかけることが好ましい。

## 【0026】

本発明は、更に、上記の方法を実施するための装置にも関する。即ち、本発明の他の態様は、水を受容し、水中にリグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液を投入する手段を具備する水希釈槽；希釈された反応混合液を受容して固液分離を行って、固相としてリグノフェノール誘導体を分離するための第1の固液分離装置；第1の固液分離装置から回収される液相を更に固液分離処理して、固相として残留SS分を分離するための第2の固液分離装置；を具備することを特徴とする、酸・糖混合液の回収装置に関する。更に本発明の他の態様は、水を受容し、水中にリグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液を投入する手段を具備する水希釈槽；希釈された反応混合液を受容して固液分離を行って、固相としてリグノフェノール誘導体を分離するための第1の固液分離装置；スクリーン濾過装置から回収される液相を静置するための静置槽；静置槽の液を受容して更に固液分離処理して、固相として残留SS分を分離するための第2の固液分離装置；を具備することを特徴とする、酸・糖混合液の回収装置にも関する。

## 【0027】

固液分離(4)によって液相として回収される酸・糖混合液は、その後、拡散透析法、疑似移動層方式クロマトグラフィー分離法、アルカノール溶剤抽出法などの当該技術において公知の方法で処理することにより、糖と酸とを分離回収することができる。回収された糖は、例えば、例えば乳酸発酵による生分解性プラスチック製造用の原材料などとして利用することができる。

## 【実施例】

## 【0028】

以下の実施例によって、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の記載に限定されるものではない。

## 実施例1

スギのチップを粉碎した後、乾燥して0.2~2mmに篩い分けたスギ木粉を原料として用いた。スギ木粉1kgを攪拌槽に入れ、10Lのアセトンを加えて1昼夜攪拌することにより、1回目の脱脂処理を行った。アセトン(7L)を排出し、排出量と等量のアセトンを再び加えて1昼夜攪拌して、2回目の脱脂処理を行った。2回目の脱脂処理が終了した後、p-クレゾール500g及びアセトン6Lの混合液を加えて十分に攪拌することにより、スギ木粉にp-クレゾールを含浸させた。24時間放置した後、槽内を減圧して残留するアセトンを十分に乾燥させた。なお、上記の脱脂及びp-クレゾール含浸は、室温(15℃)で行った。

## 【0029】

このp-クレゾール含浸スギ木粉1.5kgを反応攪拌槽に入れ、72%硫酸をスギ木粉に対して5倍量である5L加えて酸処理を行った。酸処理に使用する反応攪拌槽及び添加する硫酸は、予め30℃に保温したものを使用した。混合液を反応槽内で1時間十分に攪拌して反応を進行させた後、混合液と等量(6.5L)の水を入れた容器に混合液を投入して僅かに攪拌することによって、酸の希釈を行うと同時に、生成したリグノフェノール誘導体を凝集させた。混合液をスクリーン濾過することによって、凝集したリグノフェノール誘導体と、硫酸糖溶液とを容易に固液分離することができた。

## 【0030】

分離したリグノフェノール誘導体は、水を添加して解砕処理することによって水中に分散させた後、水洗浄を繰り返すことで残留する硫酸を洗浄して、リグノフェノール誘導体として回収した。

## 【0031】

また、分離した硫酸糖溶液は、フィルタによる膜分離にかけることで、溶液中に分散しているSS分を除去した。なお、この際、溶液を分離後24時間ほど静置させることで、SS分が上層に凝集分離し、フィルタによる濾過によって、硫酸糖溶液を明澄な溶液として容易に回収することができた。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0032】

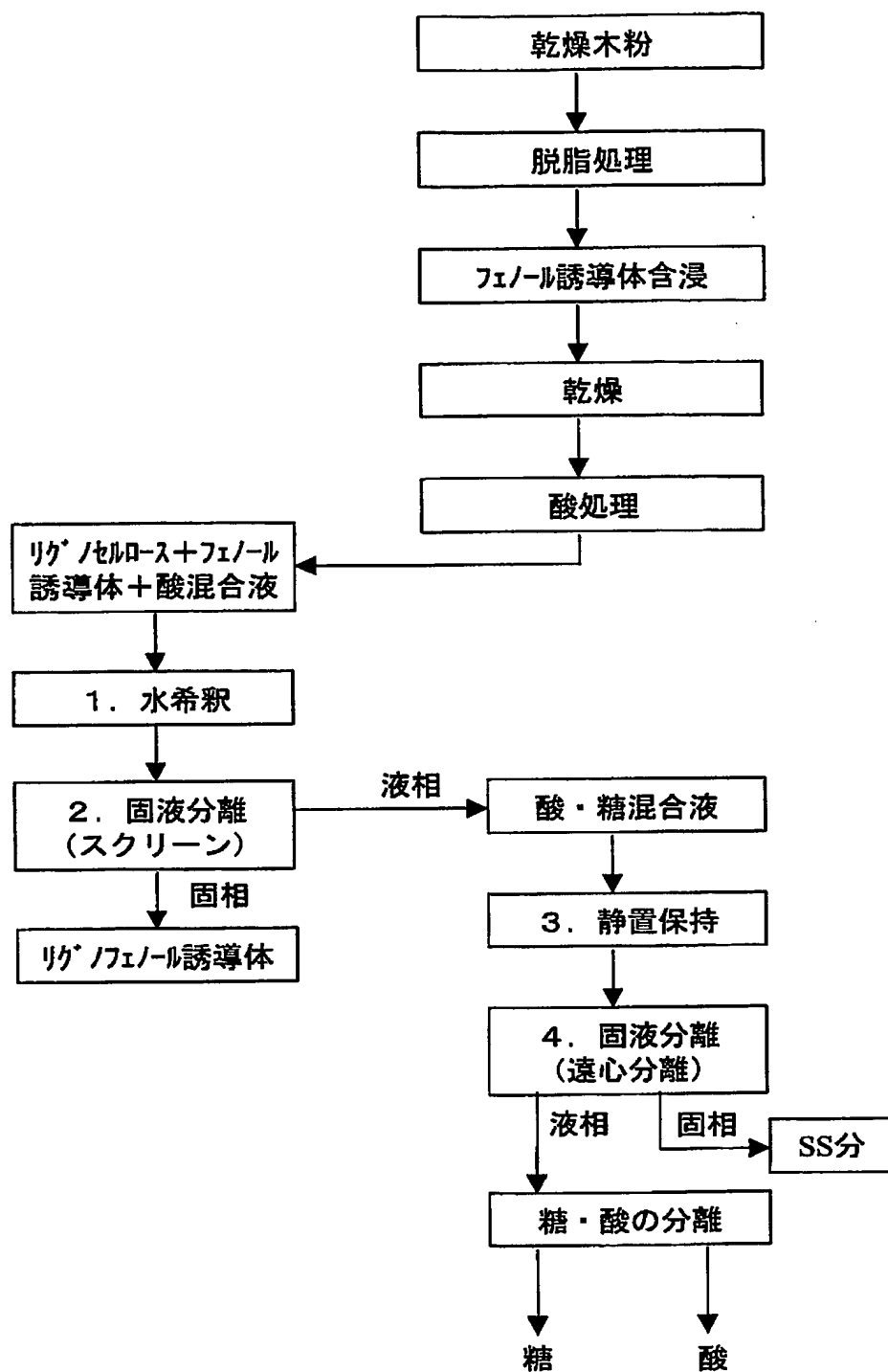
本発明によれば、リグノセルロース系物質を、フェノール誘導体及び酸で処理して、リグノフェノール誘導体と糖とを分離回収する方法において、酸処理後の混合液を、容量比で等倍量程度の少量の水に投入し、静置状態若しくは弱攪拌状態に保つことによって、酸を希釈すると共に、生成するリグノフェノール誘導体を水中で凝集させてスクリーン濾過等によって容易に分離回収することが可能となる。また、酸処理後の混合液が過度に希釈されないので、分離される酸・糖混合液を必要に応じて静置保持、固液分離などの工程によって精製した後、当該技術において通常用いられている種々の方法によって処理することにより、簡便且つ容易に酸と糖とを分離・回収することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0033】

【図1】本発明を利用して、リグノセルロース系物質から酸・糖混合液とリグノフェノール誘導体とを製造するプロセスの全体の概要を示すフロー図である。

【書類名】図面  
【図 1】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 リグノセルロース系物質をフェノール誘導体及び酸で処理することにより、リグノフェノール誘導体を回収すると共に、同時に得られる酸・糖混合液からの糖の回収・利用も容易且つ効率的に行うことができる方法を提供する。

【解決手段】 本発明の一態様は、リグノセルロース系物質、フェノール誘導体及び酸の反応混合液を、混合液に対して容量比で等倍量～6倍量の水に投入し、混合液を静置状態若しくは弱攪拌状態に保つことによって、固相として生成するリグノフェノール誘導体を凝集させた後、固液分離にかけることによって、固相としてリグノフェノール誘導体と、液相として酸及び糖の混合液とを分離・回収することを特徴とする、酸・糖混合液とリグノフェノール誘導体の分離回収方法に関する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 3 7 1 7 0 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 0 2 3 9 ]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号

氏 名 株式会社荏原製作所

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016221

International filing date: 01 November 2004 (01.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-371705  
Filing date: 31 October 2003 (31.10.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse